

Zusatz von concentrirter Schwefelsäure hellgelbe Krystalle aus: es scheint also, dass das wasserhaltige Salz auf diesem Wege wieder zurückgewonnen werden kann. Ob dies wirklich der Fall ist, und ob die dunklen Krystalle identisch sind mit dem von Berzelius¹⁾ dargestellten und analysirten, wasserfreien, schwefelsauren Platinoxyd, konnte ich leider nicht mehr bestätigen, da es Hrn. Margules daran gelegen ist, jetzt schon meine Analyse veröffentlicht zu sehen. Ich werde den diesbezüglichen Versuch im Herbste nachholen, sowie auch durch Umsetzung des Platinichlorides mit concentrirter Schwefelsäure das beschriebene Platinisulfat darzustellen suchen.

438. J. v. Braun: Ueber eine neue Methode zur Aufspaltung cyclischer Amine.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Göttingen.]

(Eingegangen am 9. Juli 1904.)

Wie ich kürzlich im Anschluss an die Versuche über die Entalkylierung secundärer Basen²⁾ erwähnt habe, lässt sich die Phosphor-pentachloridreaction auch auf aromatische Acidylverbindungen cyclischer Amine anwenden und führt, indem das Stickstoffatom entweder einseitig von dem Kohlenstoffskelett des Ringes getrennt wird, zu Imidchloriden mit gechlorten Alkylresten am Stickstoff $R_1.C(Cl):N.R.Cl$, die weiterhin in Acidylverbindungen primärer, gechlorter Amine, $R_1.CO.NH.R.Cl$, und schliesslich in die gechlorten Amine selbst, $NH_2.R.Cl$, übergehen, oder auch sie führt, indem der Stickstoff aus dem Ringe ganz herausgelöst wird, zu Dichloriden, $Cl.R.Cl$, mit offener Kette. Die Reaction, die in überraschend leichter und glatter Weise stattfindet, soll für's erste am Beispiel des Piperidins und des Tetrahydrochinolins geschildert werden.

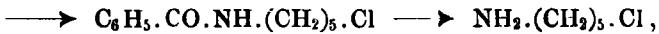
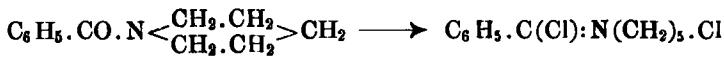
Allgemein möchte ich nur bemerken, dass — da es für die Art der Einwirkung des Chlorphosphors einerlei ist, ob zur Reaction ein Amid der Benzoësäure oder einer complicirter zusammengesetzten aromatischen Säure verwendet wird — man selbstverständlich bei der Aufspaltung der secundären cyclischen Basen im allgemeinen von den am leichtesten zugänglichen und billigsten Benzoylderivaten dieser Basen ausgeht.

¹⁾ Handb. der anorgan. Chemie von Gmelin-Kraut, VI. Aufl., III. Bd., S. 1077.

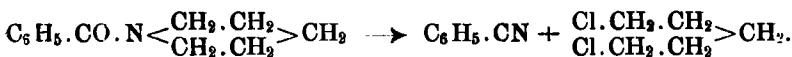
²⁾ Diese Berichte 37, 2812 [1904].

Versuche mit Piperidin.

Das für die Versuche zu verwendende Benzoylpiperidin wird zweckmässig durch einmalige Destillation im Vacuum gereinigt¹⁾). Je nach den Bedingungen, unter denen man Chlorphosphor einwirken lässt, erleidet es entweder eine Aufspaltung zum Benzimidchlorid des ϵ -Chloramylamins, welches leicht in Benzoyl- ϵ -chloramylamin und in ϵ -Chloramylamin selbst überführbar ist:



oder es wird in ein Gemenge von Benzonitril und 1.5-Dichlorpentan verwandelt:



Benzoyl- ϵ -chloramylamin, $\text{C}_6\text{H}_5.\text{CO.NH} \cdot (\text{CH}_2)_5 \cdot \text{Cl}$.

Bringt man Benzoylpiperidin mit Phosphorpentachlorid zusammen, so findet bis 120° (Temperatur des Oelbades) keine wahrnehmbare Einwirkung statt. Bei 120° setzt eine Reaction ein, die bei 125° sehr energisch wird: das Phosphorpentachlorid löst sich auf, die Masse schäumt auf und geräth alsbald in's Sieden, indem sie sich gelbbraun färbt. Wird weiter erwärmt, so verändert sich weder das Aussehen der Reactionsflüssigkeit, noch tritt eine weitere wahrnehmbare Reaction ein; man kann, wie zahlreiche Versuche gezeigt haben, mit der Temperatur des Bades bis auf 170° heraufgehen, man kann ferner die Flüssigkeit Stunden lang über freier Flamme am Rückflusskühler kochen, ohne dass ein anderer Effect als bei kurzem Erwärmen auf $125-130^\circ$ erreicht wird. Die Reaction besteht unter diesen Bedingungen lediglich in einer einseitigen Loslösung des Piperidinstickstoffs vom Kohlenstoff, wobei primär unzweifelhaft das Imidchlorid, $\text{C}_6\text{H}_5.\text{C}(\text{Cl}) : \text{N}(\text{CH}_2)_5 \cdot \text{Cl}$, entsteht. Man verfährt daher, um eine Aufspaltung des Piperidins nach dieser Richtung zu bewirken, am zweckmässigsten so, dass man in einen Rundkolben 1 Mol.-Gew. Benzoylpiperidin und 1 Mol.-Gew. Phosphorpentachlorid bringt und an einem mit einem Chlortcalciumrohr versehenen Rückflusskühler langsam mit freier Flamme anwärmst. Nachdem das Phosphorpentachlorid sich aufgelöst hat und die erste stürmische Reaction vorbei ist, erhält man die Flüssigkeit noch ca. $1/4$ Stunde im gelinden Sieden. Versucht man, das gebildete Imidchlorid vom mitentstandenen Phosphoroxychlorid durch Destillation zu trennen, so findet selbst im Vacuum eine partielle

¹⁾ Vergl. J. v. Braun, diese Berichte 36, 3524 [1908].

Das endständige Halogenatom ist selbstverständlich beweglich und der Körper demnach zu einer Reihe synthetischer Reactionen verwendbar. Versuche hierüber sind nach verschiedenen Richtungen im Gange.

ϵ -Chloramylamin, $\text{NH}_2 \cdot (\text{CH}_2)_5 \cdot \text{Cl}$.

Erwärmst man die Benzoylverbindung mit der 4-fachen Menge concentrirter Salzsäure im Rohr auf $170-180^\circ$, so findet eine quantitative Spaltung in Benzoësäure und salzaures ϵ -Chloramylamin statt. Man filtrirt von der Benzoësäure ab, dampft das Filtrat ein, nimmt mit wenig kaltem Wasser auf, filtrirt wieder und dampft zur Trockne. Man erhält in theoretischer Ausbeute das Chlorhydrat des von Gabriel¹⁾ auf umständlichem Wege dargestellten ϵ -Chloramylamins. Mit Benzoylchlorid liefert die mit Alkali versetzte wässrige Lösung des Salzes das Benzoylderivat zurück, mit Platinchlorwasserstoffsäure erhält man das Platindoppelsalz, welches unscharf bei 210° schmilzt.

0.1910 g Sbst.: 0.0564 g Pt.

$[\text{Cl} \cdot (\text{CH}_2)_5 \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{HCl}]_2 \text{PtCl}_4$. Ber. Pt 29.86. Gef. Pt 29.53.

1.5-Dichlor-pentan, $\text{Cl} \cdot (\text{CH}_2)_5 \cdot \text{Cl}$.

Da eine Spaltung des Benzoylpiperidins beim Kochen mit Phosphorpentachlorid bloss bis zur Bildung einer noch stickstoffhaltigen, offenen Kette hatte durchgeführt werden können, so schien es anfangs, als würde die zweite Phase der Spaltung — wenn überhaupt — sich nur unter Druck erzwingen lassen. Thatsächlich zeigte sich, dass unter diesen Bedingungen die erwünschte vollständige Herauslösung des Stickstoffs aus dem Ring erreicht werden kann: erhitzt man ein Gemenge von Benzoylpiperidin und Phosphorpentachlorid im Rohr auf etwa 200° , so findet sich in der dunkelbraun gefärbten Reactionsmasse nach dem Versetzen mit Wasser kein Benzoyl- ϵ -chloramylamin vor, sondern nur mit Wasserdampf flüchtige Reactionsprodukte, die aus Benzonitril und Dichlorpentan bestehen. Trotzdem durch diese Beobachtung die Möglichkeit der Darstellung von 1.5-Dichlorpentan gegeben war, so war es doch wünschenswerth, eine einfachere Darstellungsweise des Körpers ausfindig zu machen, da das Verfahren für die Darstellung grosser Mengen des Körpers sich als zu unbequem erwies.

Da der Gedanke nahe lag, dass beim Kochen von Benzoylpiperidin mit Phosphorpentachlorid die Spaltung deshalb bei der ersten Phase stehen bleibt, weil die Gegenwart des niedrig siedenden Phosphoroxychlorids eine Temperatursteigerung verhindert, welche vielleicht für den Eintritt der zweiten Phase der Spaltung nothwendig ist, so wurde in einer weiteren Reihe von Ver-

¹⁾ Diese Berichte 25, 421 [1892].

Zersetzung (in Benzonitril und Dichlorpentan) statt, sodass das reine Imidchlorid nicht isolirt werden konnte. Leicht lässt sich dagegen die zugehörige Benzoylverbindung fassen. Zu diesem Zweck lässt man die Reactionsflüssigkeit erkalten, zersetzt das Imidchlorid und das Phosphoroxychlorid durch Zusatz von Eiswasser, neutralisiert den grössten Theil der hierbei gebildeten Chlorwasserstoffsäure und bläst Wasserdampf durch. Es geht nur eine sehr geringe Menge von flüchtigen Producten über, die wesentlich aus Benzonitril und dem weiter unten beschriebenen Dichlorpentan bestehen, und es hinterbleibt im Destillationskolben ein schweres, braunes Oel, welches langsam bei gewöhnlicher Temperatur, schneller in Eis zu einem braun gefärbten Krystallkuchen erstarrit. Die Reinigung des so gebildeten rohen Benzoyl- ε -chloramylamins bot anfangs einige Schwierigkeiten, denn bei Versuchen, den Körper durch Umkrystallisiren zu reinigen, konnten die verunreinigenden Schmieren nur mit sehr grossem Verlust an Material entfernt werden. Die zufällig an einer kleinen Probe gemachte Wahrnehmung, dass die Verbindung — trotz ihrer ziemlich complicirten Zusammensetzung und trotzdem das zugehörige Imidchlorid nicht unzersetzt flüchtig ist — sich ohne Zersetzung im Vacuum destilliren lässt, bot aber den Weg zu einer leichten und schnellen Reinigung. Das auf Thon abgepresste Product wird mit Petroläther, in welchem die Benzoylverbindung in der Kälte ganz unlöslich ist, zur Entfernung eines Theiles der Schmieren verrieben und nachdem es ganz trocken geworden ist, direct der Destillation im Vacuum unterworfen. Bei 210—220° (12 mm) geht ein gelbes, in der Vorlage alsbald erstarrendes Oel über, während die Verunreinigungen als harziger Rückstand im Destillirkolben zurückbleiben. Löst man das Destillat in Aceton oder in Aether — in beiden Lösungsmitteln ist der Körper namentlich in der Wärme ziemlich leicht löslich — und fällt im ersten Fall mit Wasser, im zweiten mit Ligroin, so scheidet sich die Benzoylverbindung in schneeweisser, analysenreiner Form ab. Die Ausbeute beträgt bei einiger Uebung — selbst beim Arbeiten mit Quantitäten bis zu 100 g Benzoylpiperidin und darüber hinaus — ca. 50 pCt. der Theorie, und die Darstellung nimmt, wenn man von dem Trocknen des Rohproductes absieht, nur wenige Stunden in Anspruch.

Das Benzoyl- ε -chloramylamin stellt ein weisses Krystallpulver dar, welches bei 66° schmilzt und sich in allen organischen Lösungsmitteln, mit Ausnahme des Petroläthers, leicht löst.

0.1187 g Sbst.: 0.2800 g CO₂, 0.0749 g H₂O. — 0.1375 g Sbst.: 7.25 ccm N (12°, 750 mm). — 0.1917 g Sbst.: 0.1211 g AgCl.

C₆H₅.CO.NH.(CH₂)₅.Cl. Ber. C 63.84, H 7.09, N 6.22, Cl 15.74.
Gef. » 64.09, » 7.01, » 6.21, » 15.63.

suchen zunächst versucht, die Anwendung von Druckröhren dadurch zu umgehen, dass Benzoypiperidin und Phosphorpentachlorid wie bei der Darstellung des Benzoyl-chloramylamins mit einander in Reaction gebracht wurden, dann das Phosphoroxychlorid im Vacuum bei niedriger Temperatur abgesaugt und die zurückbleibende Masse für sich einige Zeit am Rückflusskühler erhitzt wurde. Auch hier konnte eine reichliche Bildung von Benzonitril und Dichlorpentan erzielt werden.

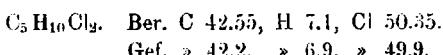
Schliesslich zeigte sich jedoch, dass man auch von diesem Verfahren Abstand nehmen und zu dem gechlorten Pentanderivat in ganz ausserordentlich einfacher Weise gelangen kann, wenn man die nach dem Auflösen des Phosphorpentachlorids entstehende homogene Flüssigkeit direct der Destillation unter gewöhnlichem Druck unterwirft; hierbei geht erst das Phosphoroxychlorid weg, die Temperatur der Flüssigkeit steigt in Folge dessen allmählich, es findet eine immer weitergehende Spaltung des zunächst entstandenen Imidchlorids statt, und die leicht flüchtigen Spaltungsproducte destilliren ab.

Man verfährt in Folge dessen zur Darstellung des neuen Körpers in folgender einfacher Weise: In einem schräg gestellten, geräumigen Fractionirkolben, welcher mit einem kleinen, mit Chlorcalciumrohr versehenen Kühler verbunden ist, bringt man Benzoypiperidin und Chlorphosphor, erwärmt mit freier Flamme bis Lösung eingetreten ist, dann noch ein paar Minuten, bringt den Kolben in die gewöhnliche Lage, verbindet mit einer gleichfalls mit einem Chlorcalciumrohr versehenen Vorlage und destillirt mit freier Flamme. Während die Temperatur der Dämpfe im Anfang eine Zeit lang $100-110^{\circ}$ beträgt, steigt sie, nachdem der grösste Theil des Phosphoroxychlorids überdestillirt ist, langsam auf $170-180^{\circ}$ und bleibt dann längere Zeit in der Gegend von $180-185^{\circ}$ stehen. Man unterbricht die Destillation, sobald das die ganze Zeit hindurch wasserhelle Destillat anfängt, sich gelb zu färben. Im Kolben hinterbleibt ein nicht bedeutender, schwarzer, theeriger Rückstand. Das Destillat wird zur Befreiung vom Phosphoroxychlorid in Eiswasser gegossen und das Gemenge von Benzonitril und Dichlorpentan mit Wasserdampf abblasen. Die beiden Körper lassen sich leider durch Destillation nicht von einander trennen. Unterwirft man das Gemenge der Destillation, so geht es von ca. 170° bis gegen 185° continuirlich unter Zurücklassung eines nur minimalen, braunen Rückstandes über. Man muss also, um das Dichlorpentan rein zu isolieren (für viele synthetische Zwecke lässt sich übrigens, wie ich kurz bemerken möchte, auch Dichlorpentan benutzen, welches mit Benzonitril vermengt ist), das Benzonitril durch chemische Eingriffe entfernen. Dies lässt sich am einfachsten durch Verseifung zu Benzoësäure erreichen. Man erhitzt zu dem Zweck das Gemenge mit con-

centrirter Salzsäure, bläst, nachdem alles Benzonitril verseift ist, das Dichlorpentan mit Wasserdampf ab, nimmt mit Aether auf, wäscht mit verdünntem Alkali und trocknet über Chlorcalcium.

Nach dem Verdunsten des Aethers bleibt das Dichlorpentan als wasserhelle, angenehm amylartig und zugleich äthylidenchloridartig riechende Flüssigkeit zurück, die bei gewöhnlichem Druck unter ganz geringer Zersetzung bei 176—178°, im Vacuum (21 mm) constant bei 79—80° (unter 14 mm bei 68°) siedet, mit organischen Lösungsmitteln mischbar, in Wasser unlöslich ist. Die Ausbeute beträgt 75—80 pCt. der Theorie.

0.1423 g Sbst.: 0.2201 g CO₂, 0.0883 g H₂O. — 0.1285 g Sbst.: 0.2592 g AgCl.



Dass das Product eine normale Kette von fünf Kohlenstoffatomen besitzt und die Chloratome in der Stellung 1.5 enthält, folgt u. a. aus der leichten Rückbildung von Piperidinderivaten. Erwärmt man es beispielsweise mit Benzylamin, so tritt allmählich nach der Gleichung

$\text{Cl} \cdot (\text{CH}_2)_5 \cdot \text{Cl} + 3 \text{NH}_2 \cdot \text{C}_7\text{H}_7 = (\text{CH}_2)_5 \text{N} \cdot \text{C}_7\text{H}_7 + 2 \text{HCl} \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{C}_7\text{H}_7$,
die Abscheidung von festem Benzylaminchlorhydrat (Schmp. 245°) ein, dessen Menge nach längerem Erwärmen den theoretischen Werth erreicht, und wenn man nach beendeter Reaction die in einen Kry stallbrei verwandelte Reactionsmasse mit Aether auszieht, so hinterbleibt nach dem Verdunsten desselben das bei 245° siedende Benzylpiperidin.

Analyse des Platinsalzes.

0.1032 g Sbst.: 0.0259 g Pt.

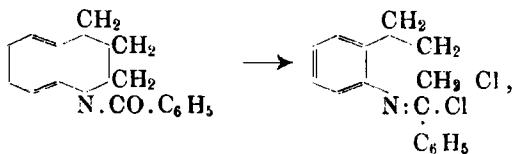
¶ Ber. Pt 25.65. Gef. Pt 25.24.

Versuche mit Tetrahydrochinolin.

Das für die Versuche nötige Benzoyl-tetrahydrochinolin erhält man in genügend reiner Form, wenn man käufliches Tetrahydrochinolin nach Baumann-Schotten benzoyliert, die kurze Zeit auf Thon getrocknete Benzoylverbindung in wenig warmem Aether löst, die ätherische Lösung mit Chlorcalcium kocht, in eine Schale giesst und den Aether in einem Vacuumexsiccatore absaugt. Das in gelben Krusten zurückbleibende Benzoyltetrahydrochinolin braucht nicht weiter gereinigt zu werden; es ist — worauf es hauptsächlich ankommt — ganz trocken.

Ortho- γ -chlorpropyl-benzanilid,
 $C_6H_5.CO.NH.C_6H_4.CH_2.CH_2.CH_2.Cl.$

Das Stickstoffatom im Tetrahydrochinolin ist einerseits mit einer aliphatischen Kette von drei CH_2 -Gruppen, andererseits unmittelbar mit einem Benzolkern verbunden. Daher war von vornherein zu erwarten, dass die Phosphorpentachloridspaltung des Benzoylderivats lediglich zum Imidchlorid,



führen würde, welches ebenso wenig wie Benzanilidimidchlorid, $C_6H_5.C(Cl):N.C_6H_5$, einer weiteren intramolekularen Spaltung anheimfallen kann.

Mit dieser Voraussetzung stimmten die Versuche: man kann Benzoyltetrahydrochinolin beliebig lange bis auf ziemlich hohe Temperaturen mit Phosphorpentachlorid erwärmen, ohne dass sich das Auftreten von Benzonitril bemerkbar macht; bei langandauerndem Erhitzen erfolgt nur eine mehr oder weniger weitgehende Verharzung. Das Imidchlorid liess sich ebenso wenig, wie dies beim Piperidin der Fall war, isoliren; es konnte nur in Form der zugehörigen Benzoylverbindung —des Benzanilids mit orthoständiger γ -Chlorpropylgruppe — gefasst werden.

Zur Darstellung dieses Körpers verfährt man folgendermaassen: Benzoyltetrahydrochinolin und Phosphorpentachlorid werden in einem Rundkolben mit Rückflusskübler im Oelbade erwärmt; bei 120° beginnt die Reaction, wobei eine homogene, braune Flüssigkeit entsteht; man erwärmt noch $1/2$ Stunde bis auf $150-160^{\circ}$, lässt erkalten und setzt Eiswasser zu. Nach der Zersetzung des Imidchlorids und Phosphoroxychlorids scheidet sich am Boden ein braunes, schmieriges Oel ab, welches zwar in sehr guter Ausbeute das gesuchte Benzoylproduct enthält, aus dem sich aber Letzteres nur beim Innehalten bestimmter Bedingungen leicht isoliren lässt. Man erwärmt auf dem Wasserbade und setzt langsam so lange Alkohol zu, bis gerade Lösung eingetreten ist; beim Erkalten erfüllt sich die bräune Flüssigkeit mit einem schwach grünbraun gefärbten Krabbelpulpa des Benzoylderivats, welcher scharf abgesaugt und auf Thon gepresst wird. Die Ausbeute beträgt 50—60 pCt. der Theorie. In der Mutterlauge sind zwar noch weitere Mengen enthalten, dieselben scheiden sich aber beim Einengen der Lösung oder auf Zusatz von Wasser, vermengt mit einem Oel, ab, von dem sie sich kaum durch Waschen oder Umkristallisiren trennen lassen. Das-

selbe ist der Fall, wenn man die obige alkoholisch wässrige Lösung statt sie langsam erkalten zu lassen, durch Zusatz von viel Wasser zu fällen versucht; man erhält eine halbfeste Masse, welche die Verunreinigungen so fest zurückhält, dass sich der Benzoylkörper nur mit grossen Verlusten isoliren lässt.

Zur vollständigen Reinigung wird das Ortho- γ -chlorpropylbenz-anilid mehrere Male aus Alkohol umkristallisiert. Es ist in reinem Zustande vollkommen weiss und schmilzt bei 108°. Es ist ziemlich leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, ausser in kaltem Alkohol.

0.1400 g Sbst.: 6.7 ccm N (12°, 738 mm). — 0.2448 g Sbst.: 0.1270 g Ag Cl.

$C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot C_3H_6 \cdot Cl$. Ber. N 5.13, Cl 12.82.

Gef. » 5.40, » 12.70.

Erhitzt man den Körper über den Schmelzpunkt, so findet eine Zersetzung unter stürmischer Gasentwickelung statt; damit hängt es zusammen, dass es unmöglich war, bei der Elementaranalyse — auch bei Anwendung eines langen Verbrennungsrohres — ganz genau stimmende Werthe für Kohlenstoff und Wasserstoff zu erhalten; da beide Werthe stets etwas zu niedrig ausfielen, so hat es beinahe den Anschein, als würde Chloralkyl (vielleicht Chlormethan?) beim Erhitzen abgespalten. Mit der näheren Untersuchung dieser Zersetzung und auch der dem Benzoylkörper zu Grunde liegenden gechlorten, primären Base bin ich zur Zeit beschäftigt.

Der chemischen Fabrik E. Merck in Darmstadt, welche mich bei der Ausführung der beschriebenen Versuche in liberaler Weise mit Material unterstützt hat, möchte ich auch an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank aussprechen.

489. Fritz Ullmann und Antonio La Torre: Ueber eine neue Bildungsweise von Naphtaeridinen.

[12. Mittheilung.]

(Eingegangen am 15. Juli 1904.)

Von den drei möglichen Naphtaeridinen sind bis jetzt zwei beschrieben. Schöppf¹⁾ erhielt das 2.3-Naphtaeridin durch Destillation des 2.3-Naphtaeridons über Zinkstaub. F. Ullmann stellte in Gemeinschaft mit M. Nalband²⁾ das 1.2-Naphtaeridin aus Formaldehyd, β -Naphtol und Anilin dar. Eine einfachere Bildungsweise der gleichen

¹⁾ Diese Berichte 26, 2589 [1893]. ²⁾ Diese Berichte 33, 910 [1900].